Über p-Chlor-o-jodtoluol, p-Chlor-o-jodbenzoësäure, α-Jodanthrachinon und deren Derivate mit mehrwertigem Jod.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

JOHANN PERL

AUS

MOSOCZ.

FREIBURG IM BR.

SPEYER & KAERNER

Universitätsbuchhandlung.

1910.

Prodekan:

Geh. Rat Professor Dr. Lüroth.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0009

Einleitung.

Bis zum Jahre 1885 waren in der organischen Chemie nur Verbindungen mit einwertigem Jod bekannt. In diesem Jahre gelang es dann aber Willgerodt, aus Jodbenzol das Phenyljodidchlorid[1], $C_6H_5JCl_2$, mit dreiwertigem Jod darzustellen.

Im Jahre 1892 erhielten V. Meyer und C. Hartmann[2] durch Oxydation der o-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure die o-Jodosobenzoësäure, in der das Jod ebenfalls dreiwertig funktioniert. Bald darauf zeigte Willgerodt, daß sich die Jodosoverbindungen aus den Jodidchloriden mittels Alkalien darstellen lassen[3]. Aus dem Jodosobenzol wurde dann Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$[4], erhalten, in welchem das Jod fünfwertig auftritt.

Jodiniumverbindungen mit dreiwertigem Jod sind von V. Meyer und C. Hartmann[5] im Jahre 1894 in der Weise dargestellt worden, daß sie die Jodosoverbindungen in konzentrierte Schwefelsäure eintrugen, wobei die schwefelsauren Salze der Jodiniumbasen entstanden. Daraus wurden mit Jodkalium die wasserunlöslichen Jodide der Basen gefällt, aus denen die freien Basen durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd in Freiheit gesetzt wurden. Genannte Autoren

---

[1] J. pr. Ch. 33, 154.
[2] B. 25, 2632.
[3] J. pr. Ch. 49, 478.
[4] B. 25, 3500.
[5] B. 27, 426.

fanden weiter eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung dieser Basen, indem sie äquimolekulare Mengen Jodoso- und Jodoverbindungen mit Silberoxyd behandelten.

Zu Verbindungen der letzteren Art gelangte auch Willgerodt durch Anwendung anderer Methoden, von denen hier nur ein Beispiel Berücksichtigung finden möge. Läßt man auf Phenyljodidchlorid in Gegenwart von Wasser Quecksilberdiphenyl einwirken[1], so entsteht nach einiger Zeit das Chlorid der Jodiniumbase, aus welchem die Base mittels feuchtem Silberoxyd in Freiheit gesetzt werden kann.

Eine der wichtigsten Erforschungen, die V. Meyer auf diesem Gebiete gemacht hat, ist die, daß Jodkarbonsäuren, in welchen Jod und Carboxyl benachbart sind, durch rauchende Salpetersäure in Jodososäuren übergeführt werden. Durch diese Erkenntnis sind wir in den Stand gesetzt, den Nachweis darüber zu erbringen, ob das Jod in einer aromatischen Säure seinen Platz in Orthostellung zur Carboxylgruppe hat oder nicht.

In der vorliegenden Arbeit habe ich zunächst die Derivate des p-Chlor-o-jodtoluols und der p-Chlor-o-jodbenzoësäure untersucht. Gartner[2] hat gezeigt, daß die p-Nitro-o-jodbenzoësäure über das Jodidchlorid glatt die p-Nitro-o-jodosobenzoësäure liefert. Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welchen Einfluß ein Chloratom, das die paraständige Nitrogruppe vertritt, auf gedachte Reaktion ausübt.

Es hat sich gezeigt, daß das paraständige Chloratom genannte Reaktion wesentlich beschleunigt. Denn während Gartner bei der analogen Verbindung mit paraständiger Nitrogruppe erst längere Zeit nach dem Verreiben des Jodidchlorids mit Wasser die ent-

[1] B. 30, 56.

[2] Freiburger Dissertation.

sprechende Jodososäure erhielt, erfolgt bei mir die Umsetzung zur Jodososäure momentan. Es setzt sich das Jodidchlorid sogar schon beim Trocknen durch die Luftfeuchtigkeit um; aus diesem Grunde kann es nicht an der Luft getrocknet werden. Auch die Darstellung der Jodiniumbase aus dem Jodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser war dadurch unmöglich.

Die Oxydation der Methylgruppe im p-Chlor-o-jodtoluol zur Aldehydgruppe nach der Methode von Thiele und Winter[1] gelang nicht, so verschieden auch Konzentration und Temperatur bei den Versuchen gehalten wurden. Ebenso versagte die Darstellung des Säurechlorides aus der Säure mit Phosphorpentachlorid; ein dabei entstehendes Produkt zersetzte sich selbst beim Abdestillieren unter vermindertem Druck vollständig.

Als Ausgangsmaterial für den ersten Teil meiner Arbeit benüzte ich das von Gartner beschriebene o-Jod-p-toluidin, das ich mir aus dem käuflichen p-Nitro-o-toluidin darstellte, indem ich es nach Reverdin[2] diazotierte und mit Jodkalium behandelte. Das so gewonnene o-Jod-p-nitrotoluol wurde dann weiter nach dem Vorgange von Gartner reduziert, darauf diazotiert und die Diazogruppe mit Hilfe der Sandmeyerschen Reaktion durch Chlor ersetzt, wodurch das p-Chlor-o-jodtoluol entstand. Durch Oxydation der Methylgruppe dieser Verbindung gelangte ich zur entsprechenden Benzoësäure.

Da Felix Kaufler[3] gefunden hatte, daß β-Jodanthrachinon, infolge des negativen Charakters der Carbonylgruppen, mit Chlor kein Jodidchlorid lieferte,

---

[1] A. 311, 355.
[2] B. 30, 3000.
[3] B. 37, 60.

so wurde mir im zweiten Teile meiner Arbeit die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie die negativen Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des in α-Stellung stehenden Jodatoms einwirken.

Als Ergebnis meiner Untersuchungen teile ich mit, daß sich nicht nur ein Jodidchlorid, sondern auch Derivate desselben mit mehrwertigem Jod herstellen lassen.

Als Ausgangsmaterial für diese Anthracenabkömmlinge diente mir reinstes, kristallisiertes α-Amidoanthrachinon, das mir durch die Güte des Herrn Professor Gattermann zur Verfügung gestellt wurde. Nach dem Diazotieren dieser Base wurde durch Zusatz von Jodkalium das α-Jodanthrachinon erhalten, das mit dem von Ed. Laubé und J. Herrmann[1] dargestellten identisch ist.

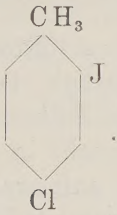
[1] B. 40, 3566.

Experimenteller Teil.

I.

p-Chlor-o-jodtoluol und Derivate desselben.

p-Chlor-o-jodtoluol,



Eine Lösung von 10 g salzsaurem o-Jod-p-toluidin in 40 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,17, verdünnt mit 120 g Wasser, wurde durch allmählichen Zusatz von 3,35 g Natriumnitrit in 20 g Wasser unter starker Kühlung diazotiert. Nach beendeter Diazotierung wird die von Verunreinigungen abfiltrierte Lösung unter ständigem Umrühren in 50 ccm einer 10%igen, zum Sieden erhitzten Kupferchlorürlösung eintropfen gelassen.[1] Dabei bildet sich für einen Augenblick ein weißes Zwischenprodukt, welches sich aber unter Stickstoffabgabe in ein hellbraunes Öl verwandelt. Sobald die Diazolösung vollständig hinzugefügt ist, wird das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und darauf das Öl mit Wasserdampf übergetrieben.

Bei meinen späteren Versuchen habe ich indessen die Erfahrung gemacht, daß nach der Methode von

[1] Sandmeyer, B. 17, 1633.

Gattermann[1] — bei Anwendung von molekularem Kupfer als Katalysator — eine fast doppelt so große Ausbeute erhalten wird.

10 g salzsaures o-Jod-p-toluidin werden auf die vorhin beschriebene Art diazotiert, darauf in der Kälte mit 10 g Kupferpaste versetzt und solange gerührt, bis keine Stickstoffentwickelung mehr bemerkbar ist. Schließlich wird die Reaktion auf dem Wasserbade durch Erwärmen vollendet und das mit Kupferpulver durchsetzte Öl mit Wasserdampf übergetrieben.

Die anzuwendende Kupferpaste macht man sich am besten auf Vorrat, indem man in eine in der Kälte gesättigte Kupfersulfatlösung bis fast zur Entfärbung Zinkstaub einträgt. Das ausgefallene Kupfer wird mit Wasser und Salzsäure gut ausgewaschen, abgesaugt und noch feucht in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gefäß aufbewahrt. Gut ist es, die Paste mit etwas verdünnter Schwefelsäure anzusäuern.

Diese Methode ist als Ersatz für die Sandmeyersche Art sehr zu empfehlen, besonders für jodhaltige Substanzen, welche bei höheren Temperaturen ohnehin zersetzt werden.

Das nach der Destillation mit Wasserdampf sich abscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand wurde schließlich über einem kleinen Stück Natron fraktioniert. Das Destillat stellte ein wasserhelles Öl vom Siedepunkt 240° dar, welches über einem Stück Kali ein Jahr lang wasserhell verblieb.

Analyse:

0,2330 g Sbst.: 0,3499 g AgCl + AgJ,
im Chlorstrome: 0,2652 g AgCl.
C_7H_6JCl (Mol.-Gew. 252,4).

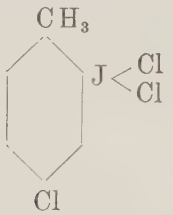
[1] B. 28, 1218

Berechnet:	Gefunden:
J 50,31 %.	J 50,42 %.
Cl 14,05 %.	Cl 14,03 %.

0,1621 g Sbst.: 0,1980 g CO_2 und 0,0358 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 33,28 %.	C 33,31 %.
H 2,39 %.	H 2,47 %.

p-Chlortoluol-o-jodidchlorid,



Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten, wenn eine Lösung von p-Chlor-o-jodtoluol in der fünffachen Menge Chloroform unter Eiskühlung mit Chlor übersättigt und in die zehnfache Menge Ligroïn gegossen wird. Das Jodidchlorid fällt in Form hellgelb gefärbter Nadeln aus, die abfiltriert und mit Ligroïn ausgewaschen werden. Es ist in Chloroform und Eisessig leicht, in Äther schwerer löslich, in Ligroïn ist es fast unlöslich. Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 86—88°.

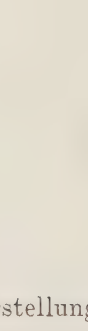
Analyse:

0,2634 g Sbst.: 16,20 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_6JCl_3$ (Mol.-Gew. 323,3).

Berechnet:	Gefunden:
Akt. Cl 21,93 %.	Cl 21,80 %.

p-Chlor-o-jodosotoluol,



Zur Darstellung desselben wird das Jodidchlorid mit Natronlauge verrieben und mehrere Stunden stehen gelassen. Die gelbe Farbe des Ausgangsproduktes geht dabei in ein reines Weiß über. Nimmt man ganz frisch bereitetes Jodidchlorid, so vollzieht sich die Umsetzung schon in einigen Minuten. Wie alle Jodosoverbindungen, so ist auch diese in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Eisessig gekocht, liefert sie eine gelatinöse Masse, welche nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Getrocknet bleibt sie amorph. Beim Erhitzten explodiert die Masse. Ein Acetat war aber auch in der Kälte nicht entstanden.

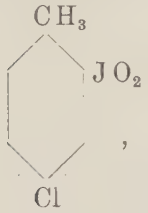
Das p-Chlor-o-jodosotoluol explodiert bei 148° heftig. Zur Analyse wurde die getrocknete Jodosoverbindung mit Äther und Chloroform ausgeschüttelt und gereinigt.

Analyse:

0,1131 g Subst.: 8,28 ccm $^1/_{10}$ N $Na_2S_2O_3$.
C_7H_6OClJ (Mol.-Gew. 268,4).

Berechnet:	Gefunden:
O 5,96 %.	O 5,85 %.

p-Chlor-o-jodotoluol,



läßt sich darstellen, indem man frisch bereitete, verdünnte Chlorkalklösung mit dem Jodidchlorid innig verreibt und dann einige Male aufkocht. Nach dem Erkalten kristallisiert das Jododerivat in weißen Nadeln aus der Lösung. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man lange, weiße, prismatische Nadeln, die bei 204° explodieren.

Analyse:

0,1458 g Sbst.: 20,46 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_6O_2JCl$ (Mol.-Gew. 284,4).

Berechnet:	Gefunden:
O 11,26%.	O 11,23%.

Phenyl-p-chlor-o-tolyl-jodinium-hydroxyd und Salze desselben.

Phenyl-p-chlor-o-tolyl-jodiniumhydroxyd,
$(C_6H_5)\ (C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl) \cdot JOH$.

Da das p-Chlor-o-jodosotoluol in Wasser vollständig unlöslich ist, so gelang es nicht, nach V. Meyers Methode eine symmetrische Jodiniumbase zu erhalten. Ich versuchte deshalb eine unsymmetrische Base mittels Quecksilberdiphenyl darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde 1 g des Jodidchlorids mit 1,4 g Quecksilber-

diphenyl innig verrieben, dann mit Wasser zu einem Brei verrührt und mit 250 ccm Wasser 12 Stunden lang geschüttelt. Die wässerige Lösung des entstandenen Chlorides wurde abfiltriert und ein Teil mit Silberoxyd und Wasser verarbeitet. Das Filtrat vom Chlorsilber zeigte stark alkalische Reaktion. Ein Beweis dafür, daß sich Jodiniumchlorid gebildet hatte, das durch Silberoxyd in die entsprechende Jodiniumbase verwandelt wurde.

Phenyl-p-chlor-o-tolyl-jodiniumchlorid,

$(C_6H_5)\ (C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl) \cdot JCl.$

Läßt man die Lösung des Chlorides, die man bei Behandlung des Jodidchlorides mit Quecksilberdiphenyl erhält, langsam verdunsten, so scheiden sich kurze, dicke Nadeln aus. Aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt die Substanz bei 127°.

Analyse:

0,0772 g Sbst.: 0,1097 g $AgJ + AgCl$.

$C_{13}H_{11}JCl_2$ (Mol.-Gew. 364,8).

Berechnet:	Gefunden:
J + Cl 54,26%	J + Cl 53,97%

Phenyl-p-chlor-o-tolyl-jodiniumbromid,

$(C_6H_5)\ (C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl)\ JBr.$

Versetzt man die wässerige Lösung der Base mit Bromkalium und engt das Reaktionsgemisch ein, dann kristallisieren nach einiger Zeit längliche Prismen aus, welche nach dem Trocknen ziemlich beständig sind. Das Bromid schmilzt bei 132°. Außer in Alkohol ist es in keinem Lösungsmittel löslich.

Analyse:

0,2351 g Sbst.: 0,3238 g $AgCl + AgBr + Ag.J$.

$C_{13}H_{11}JBrCl$ (Mol.-Gew. 409,4).

Berechnet:	Gefunden:
$Cl + Br + J$ 59,21%	$Cl + Br + J$ 58,93%.

Phenyl-p-chlor-o-tolyl-jodiniumjodid,

(C_6H_5) $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl)$ JJ.

Beim Versetzen der Lösung des Jodiniumchlorids mit Jodkalium erhält man sofort einen dicken Niederschlag, welcher nach dem Zusammenballen abfiltriert wird. Aus Alkohol umkristallisiert, entstehen farblose Nadeln, die sich, wenn sie gut ausgewaschen werden, auch am Lichte längere Zeit unzersetzt erhalten. Das Jodiniumjodid zeigt den Schmelzpunkt 140°. Es ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Äther, unlöslich in Ligroïn.

Analyse:

0,0855 g Sbst.: 0,1150 g $AgJ + AgCl$.

$C_{13}H_{11}J_2Cl$ (Mol.-Gew. 456,4).

Berechnet:	Gefunden:
$J + Cl$ 63,42%.	$J + Cl$ 63,19%.

II.

p-Clor-o-jodbenzoësäure und Derivate derselben.

p-Chlor-o-jodbenzoësäure,

Zur Darstellung dieser Säure wurden in einem Bombenrohre 2 g p-Chlor-o-jodtoluol mit 30 ccm Salpetersäure (spez- Gew. 1,3) 5 Stunden lang auf 90—95° erhitzt. Bei Anwendung von höheren Temperaturen wird die Ausbeute geringer, weil schon bei 120° Zersetzung der entstandenen Säure, unter Jodausscheidung eintritt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit Klumpen schwach rot gefärbter Kristalle angefüllt, in deren Innern sich noch die ölige, unoxydierte Substanz befand. Um die Säure von dieser zu trennen, wurden die abfiltrierten Massen mit Natronlage erwärmt, abgekühlt und mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wird schließlich mit soviel konzentrierter Salpetersäure versetzt, daß die freie Säure ausfällt. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man sie in schneeweißen Nadeln vom Schmelzpunkt 157,5°.

Eine bessere und ergiebigere Darstellung ist die folgende. In einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler werden 2 g Chlorjodtoluol mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,35 zwei Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Die Ausbeute wird hierbei durch verschiedene Zusätze folgendermaßen beeinflußt: Beschleunigend wirken auf die Oxydation geringe Zusätze von Äther, Benzol, Nitrobenzol, Jod, sowie auch das Sonnenlicht. Die Oxydation verläuft träger bei Zusatz von Eisessig und Ligroin. Um Überhitzung zu vermeiden, bringe man in das Oxydationsgefäß 2—3 Glasperlen. Sehr wichtig ist, daß dem Reaktionsgemisch von Anfang an etwas Jod zugesetzt wird, weil sich sonst aus der jodhaltigen Verbindung selbst zu viel Jod ausscheidet. Ich habe beobachtet, daß, wenn im Anfange der Reaktion 2—3 Körnchen Jod zugesetzt werden, die Jodausscheidung während des Oxydationsprozesses sich merklich verringert. Wird kein Jod zugesetzt, so ist die Jodausscheidung aus der Substanz eine größere und die Ausbeute an Säure eine um 20% geringere. Ich stellte die Versuche auch im Sonnenlichte an und fand, daß das Sonnenlicht nur insofern beschleunigend einwirkt, als es Jod aus der Substanz ausscheidet, das dann eine katalytische Wirkung ausübt. Im Dunkeln verläuft die Reaktion träger, wird aber Jod zugesetzt, so erhält man eine ebenso gute Ausbeute, wie im Lichte.

Die nach dem Erkalten sich kristallinisch abscheidende Säure wird auf oben beschriebene Weise von der unoxydierten Substanz getrennt und gereinigt. In Bezug auf Kristallform und Schmelzpunkt erwies sie sich identisch mit der im Bombenrohr dargestellten. Die p-Chlor-o-jodbenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure; sie ist unlöslich in kaltem, löslich dagegen in heißem Wasser und allen organischen Lösungsmitteln.

Analyse:

0,1884 g Sbst.: 0,2044 g CO_2 und 0,0255 g H_2O.
$C_7H_4O_2JCl$ (Mol.-Gew. 282,4).

Berechnet:	Gefunden:
C 29,75 %.	C 29,60 %.
H 1,42 %.	H 1,51 %.

0,2080 g Sbst.: 0,2770 g AgJ + AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
J + Cl 57,52 %.	J + Cl 57,19 %.

Derivate der p-Chlor-o-jodbenzoësäure.

Das Natriumsalz,

$C_6H_3 \cdot J \cdot Cl \cdot COO \cdot Na + 2\,H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die feste Säure mit soviel reinem Natron versetzt, daß noch ein Teil der Säure ungelöst blieb; von dieser wurde abfiltriert und die Lösung eingeengt. Es scheiden sich alsdann seidenglänzende, gleichmäßig ausgebildete Blättchen aus. Erhitzt man die Kristalle auf 120°, so beginnen sie sich zu trüben, und bei 130° verlieren sie ihr Wasser vollständig. Wie die folgende Analyse zeigt, enthält das Salz zwei Moleküle Wasser.

a) Wasserbestimmung
durch 4stündiges Trocknen bei 140°.

0,0744 g Sbst.: 0,0071 g H_2O.
$C_7H_3O_2JClNa + 2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 340,4).

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 1,06 %.	H_2O 1,056 %.

b) Natriumbestimmung.

0,0673 g entwässerte Sbst.: 0,0016 g Na_2SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
Na 7,57 %.	Na 7,71 %.

Das Bariumsalz,

$(C_6H_3 \cdot J \cdot Cl \cdot COO)_2Ba + 2\,H_2O$,

wurde dargestellt durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit Bariumkarbonat. Vom überschüssigen Bariumkarbonat abfiltriert, wurde das Filtrat eingeengt. Das Bariumsalz kristallisiert sodann in schön ausgebildeten Tafeln mit 2 Mol. Kristallwasser.

Analyse.

a) Wasserbestimmung.

0,0638 g Sbst.: 0,0031 g H_2O.

$C_{14}H_6O_4J_2Cl_2Ba + 2\,H_2O$ (Mol.-Gew. 736,2).

Berechnet, $2\,H_2O$:	Gefunden:
H_2O 4,89 %.	H_2O 4,86 %.

b) Bariumbestimmung.

0,0607 g entwässerte Sbst.: 0,0201 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Ba 19,63 %.	Ba 19,49 %.

Das Silbersalz,

$C_6H_3 \cdot J \cdot Cl \cdot COO \cdot Ag$.

Wird die alkoholische Lösung der Säure mit einer konzentrierten wässerigen Silbernitratlösung versetzt,

so fällt sofort das Silbersalz kristallinisch aus. Aus heißem Wasser kristallisiert es in langen, weißen Nadeln, die nach dem Trocknen auch am Lichte ziemlich beständig sind.

Zur Analyse wurde die Substanz im Dunkeln getrocknet, nach dem Wägen in heißem Wasser gelöst und das Silber mit Salzsäure gefällt. Die dabei sich ausscheidende freie Säure wurde aus dem Chlorsilber mit Alkohol und Äther ausgezogen.

Analyse.

0,1260 g Sbst.: 0,0463 g AgCl.
C_7H_3JClAg (Mol.-Gew. 389,4).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 27,72 %	Ag 27,65 %

Das Bleisalz,

$(C_6H_3 \cdot J \cdot Cl \cdot COO)_2Pb$.

Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, überschüssiges Ammoniak verdampft und das entstandene Ammoniumsalz mit Bleiacetat umgesetzt. Das Bleisalz fällt nach einiger Zeit kristallinisch aus.

Zur Analyse wurde das Salz mit Salpetersäure behandelt, die ausgeschiedene freie Säure abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde dann bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Analyse.

0,0876 g Sbst.: 0,0252 g PbO.
$C_{14}H_6O_4J_2Cl_2Pb$ (Mol.-Gew. 769,8).

Berechnet:	Gefunden:
Pb 26,88 %	Pb 26,70 %

Der Methylester,

Dieser Ester wurde aus der Säure nach der Methode von E. Fischer[1] gewonnen. Man stellt sich dazu entwässerten Methylalkohol dar und beschickt denselben mit 3% Chlorwasserstoff. 4 g p-Chlor-o-jodbenzoësäure wurden mit 50 g des obigen Methylalkohols 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rest in viel Wasser gegossen. Um freie p-Chlor-o-jodbenzoësäure und Salzsäure zu entfernen, wurde das Gemisch mit Sodalösung geschüttelt. Das erhaltene, angenehm riechende Öl wurde mit Äther aufgenommen und fraktioniert. Es siedet bei 278°.

Analyse:

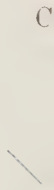
0,1687 g Sbst.: 0,2164 g AgJ + AgCl.

$C_8H_6O_2JCl$ (Mol.-Gew. 269,4).

Berechnet:	Gefunden:
J + Cl 54,79%	J + Cl 54,84%

[1] B. 28, 3252.

Der Äthylester,



Die Säure wurde mit absolutem Alkohol, in dem 3% Schwefelsäure aufgelöst waren, 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei der Darstellung des Methylesters. Der Äthylester ist ein schweres Öl von angenehmem Geruch und zeigt den Siedepunkt 292°.

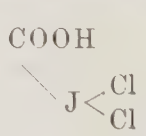
Analyse:

0,1517 g Sbst.: 0,1844 g AgJ + AgCl.
$C_9H_8O_2JCl$ (Mol.-Gew. 310,4).

Berechnet:	Gefunden:
J + Cl 52,32%	J + Cl 52,19%.

o-Jodoso-p-chlorbenzoësäure und deren Derivate.

p-Chlorbenzoësäure-o-jodidchlorid.



o-Jod-p-chlorbenzoësäure wird in so viel Chloroform gelöst, daß in der Kälte gerade noch einige Kristalle ungelöst bleiben. Dieselben gehen beim Chlorieren in Lösung, während sich das Jodidchlorid nach einiger Zeit in Form gelber Nadeln ausscheidet. Gibt man mehr Chloroform zu, als zur Lösung der Hauptmenge des Jodids nötig ist, so gelingt es nicht, das Jodidchlorid auszufällen, weil dasselbe in viel Chloroform, sowie in allen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Schon beim Absaugen des noch anhaftenden Chloroforms nimmt es eine hellere Farbe an, weil es schon durch die Luftfeuchtigkeit in die entsprechende Jodososäure übergeführt, überdies aber auch durch Abgabe von Chlor zum großen Teil in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Infolge der raschen Veränderlichkeit des Jodidchlorids konnte keine Analyse desselben ausgeführt werden.

p-Chlor-o-jodosobenzoësäure,

Verreibt man das Jodidchlorid sofort nach der Darstellung mit Wasser, so entsteht die Jodososäure, indem die gelbe Farbe des Jodidchlorids ins Schneeweiße übergeht. Die so dargestellte Säure muß noch von ihrer Muttersubstanz getrennt werden. Eine solche Trennung kann mit Äther, oder durch fraktioniertes Kristallisieren vorgenommen werden.

Durch weitere Versuche wurde indessen festgestellt,

daß sich die folgende Methode zur Darstellung ganz reiner Jodososäure am besten eignet.

5 g p-Chlor-o-jodbenzoësäure werden in der Kälte in Chloroform gelöst und darauf noch mit 3—4 ccm Chloroform und ebensoviel Eisessig versetzt. In diese Lösung wird dann unter guter Kühlung Chlor eingeleitet, bis keine Absorption mehr erfolgt. Nach Zusatz von 30 ccm Wasser wird das Gemisch in einem Pulverglase mit Glasverschluß 2—3 Stunden lang geschüttelt. Hierbei scheidet sich die Jodososäure in weißen Flocken aus und bildet die Trennungsschicht der beiden, sich nicht mischenden Flüssigkeiten. Nach dem Abfiltrieren der vollkommen reinen Jodososäure wird das noch gelb gefärbte Filtrat mit einer neuen Menge Wasser und Eisessig geschüttelt. Die unveränderte p-Chlor-o-jodbenzoësäure, die im Chloroform gelöst bleibt, wird aus den Filtraten leicht wiedergewonnen.

Analyse:

0,0641 g Sbst.: 4,05 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_4O_3JCl$ (Mol.-Gew. 298,4).

Berechnet:	Gefunden:
O 5,05%	O 5,36%

Das Natriumsalz,

$C_6H_3 \cdot JO \cdot Cl \cdot COO \cdot Na$.

Die Säure wurde in Wasser suspendiert und mit einer Lösung chemisch reinen Natriumhydroxyds so lange versetzt, bis noch eine geringe Menge Jodososäure zurückblieb. Nachdem diese abfiltriert war, wurde die Salzlösung eingeengt, wobei sich das Natriumsalz in seidenglänzenden Blättchen abschied.

Analyse:

0,1217 g Sbst.: 0,0269 g Na_2SO_4.
$C_7H_3O_3JClNa$ (Mol.-Gew. 320,45).

Berechnet:	Gefunden:
Na 7,19%	Na 7,16%.

Das Silbersalz,

$C_6H_3 \cdot JO \cdot Cl \cdot COO \cdot Ag$.

Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit einer konzentrierten Silbernitratlösung, so scheidet sich sofort das Silbersalz feinkristallinisch aus. Aus viel Wasser umkristallisiert, liefert es lange weiße Nadeln, die sich nach längerem Stehen am Lichte bräunen.

Analyse:

0,0702 g Sbst.: 0,0250 g AgCl.
$C_7H_3O_3JClAg$ (Mol.-Gew. 405,4).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 26,62%.	Ag 26,80%.

Das Bleisalz,

$(C_6H_3 \cdot JO \cdot Cl \cdot COO)_2Pb$.

Die Jodososäure wurde in Ammoniak gelöst, überschüssiges Ammoniak verjagt und das entstandene Ammoniumsalz mit Bleiacetat umgesetzt. Das Bleisalz fällt dabei mit gelblicher Farbe aus.

Zur Analyse wurde das Bleisalz so lange mit heißer Salpetersäure behandelt, bis sich die Säure in weißen Flocken abgeschieden hatte. Von der Säure abfiltriert, wurde das Filtrat eingedampft und der Rückstand geglüht.

Analyse:

0,0746 g Sbst.: 0,0207 g PbO.
$C_{14}H_6O_6J_2Cl_2Pb$ (Mol.-Gew. 801,7).

Berechnet:	Gefunden:
Pb 25,82 %	Pb 25,75 %

Das Kupfersalz,

$(C_6H_3 \cdot JO \cdot Cl \cdot COO)_2Cu$.

Zu einer ammoniakalischen Lösung der Jodososäure wird Kupfersulfatlösung zugefügt, worauf sich das Kupfersalz in blaugrünen Kriställchen abscheidet. Es wurde analog dem Bleisalz analysiert.

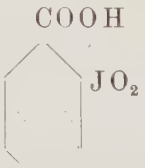
Analyse:

0,1383 g Sbst.: 0,0165 g CuO.
$C_{14}H_6O_6J_2Cl_2Cu$ (Mol.-Gew. 658,4).

Berechnet:	Gefunden:
Cu 9,66 %	Cu 9,53 %

p-Chlor-o-jodobenzoësäure und Derivate derselben.

Die p-Chlor-o-jodobenzoësäure,



entsteht aus der Jodososäure oder aus dem Jodidchlorid, wenn man diese mit einer Natriumhypo-

chloritlösung, die einen Überschuß von Soda enthält, kocht. Sobald alles in Lösung gegangen ist, hat sich die Jodososäure vollständig in das Natriumsalz der Jodosäure umgesetzt. Wegen der großen Löslichkeit dieser Verbindung ist ein Zusatz von Essigsäure bei ihrer Darstellung zu vermeiden. Aus ihrem Natriumsalz wird die Jodosäure durch verdünnte Schwefelsäure kristallinisch ausgefällt. Im Gegensatz zur Jodososäure ist die Jodosäure in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, am leichtesten in Eisessig. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man sie in seidenglänzenden Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 200°.

Analyse:

0,1266 g Sbst.: 16,08 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_4O_4JCl$ (Mol.-Gew. 314,4).

Berechnet:	Gefunden:
O 10,18%	O 10,16%

Das Natriumsalz,

$C_6H_3 \cdot JO_2 \cdot Cl \cdot COO \cdot Na$,

wurde ähnlich dem der Jodososäure dargestellt; es kristallisiert ebenfalls in seidenglänzenden Blättchen.

Analyse:

0,1682 g Sbst.: 0,0362 g Na_2SO_4.

$C_7H_3O_4JClNa$ (Mol.-Gew. 336,45).

Berechnet:	Gefunden:
Na 6,85%	Na 6,98%

Das Silbersalz,

$C_6H_3 \cdot JO_2 \cdot Cl \cdot COO \cdot Ag$,

wurde analog dem der Jodososäure dargestellt. Es ist sehr stark explosiv, was beim Natriumsalz nicht der Fall ist.

Analyse:

0,1352 g Sbst.: 0,0456 g AgCl.

$C_7H_3O_4JClAg$ (Mol.-Gew. 421,4).

Berechnet:	Gefunden
Ag 25,61 %	Ag 25,39 %

III.

Derivate des α-Jodanthrachinons.

Darstellung des α-Jodanthrachinons.[1]

10 g α-Amidoanthrachinon wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, darauf mit 52 ccm Nitrosylschwefelsäure versetzt und einige Stunden lang mit der Turbine gerührt.

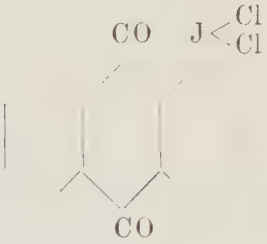
Die Nitrosylschwefelsäure wird hergestellt durch langsames Eintragen von 10 g gepulvertem Natriumnitrit in 150 g gekühlte Schwefelsäure.

Nachdem die Diazotierung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit einer Kältemischung abgekühlt. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das Diazosulfat aus; dieses wird abgesaugt, in 1 ½ Liter Wasser suspendiert und 1 Stunde lang lebhaft gerührt. Zur Jodierung wird abfiltriert, das Filtrat etwas angesäuert und mit 15 g in wenig Wasser gelöstem Jodkalium versetzt. Hierbei fällt das Diazojodid in grauen Flocken aus. Auf dem Wasserbade erhitzt, entweicht der Stickstoff, und man erhält das hellgelb gefärbte α-Jodanthrachinon. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen α-Jodanthrachinons schwankte zwischen 178 und 179°, lag also stets um 1° höher, wie der von Laubé angegebene.

---

[1] Methode von Laubé, B. 40, 3566, wurde etwas modifiziert.

α-Anthrachinon-jodidchlorid,



2 g α-Jodanthrachinon werden in der Wärme in Chloroform gelöst und beim Abkühlen solange neues Chloroform hinzugefügt bis keine Trübung mehr auftritt. In die so hergestellte Lösung wird dann solange trockenes Chlorgas eingeleitet, bis die purpurrote Farbe der Lösung in eine schwachgelbe umgeschlagen ist. Sobald dies der Fall ist, hat sich das Jodidchlorid vollständig abgeschieden. Man filtriert dasselbe ab und wäscht es solange mit Chloroform aus, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint. Das Jodidchlorid ist in Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und darum vom Jodanthrachinon leicht zu trennen. Unter dem Mikroskop zeigen die Kristalle der erhaltenen Fällung eine vollständig einheitliche Ausbildung und eine sehr charakteristische Form. Besonders ausgezeichnet durch seine Kristallform war ein in der Wärme dargestelltes Jodidchlorid. Die so erhaltenen Kristalle hatten bisquitförmige Gestalt, an ihren Enden erschienen sie bräunlich, mitten in ihrer Einschnürung waren sie jedoch gelblich gefärbt und durchsichtig. Alle diese Kristalle hatten gleiche Größe und gleiche Form. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 122°; nach der Zersetzung erscheint die Masse amorph und schmilzt bei 192°. An der Luft aufbewahrt, verliert das Jodidchlorid

rasch Chlor, so daß ein darüber befindliches Jodkaliumstärkepapier sofort gebläut wird. Aus diesem Grunde läßt sich erklären, weshalb bei der Analyse immer 2—3% Chlor zu wenig gefunden werden. Je nach der Zeit des Trocknens schwankte der Chlorverlust bei 5 verschiedenen Bestimmungen zwischen 2,5—3%. In einer Stunde verliert die Verbindung 6—8% Chlor.

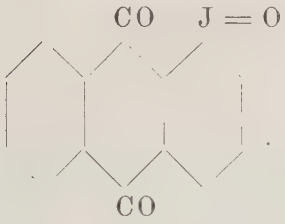
Analyse:

0,2876 g Sbst.: 12,15 ccm $^1/_{10}$ N $Na_2S_2O_3$.

$C_{14}H_7O_2JCl_2$ (Mol.-Gew. 405,1).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 17,51%.	Cl 14,98%.

α-Jodosoanthrachinon,



Frisch bereitetes α-Anthrachinon-jodidchlorid wurde mit verdünnter Natronlauge verrieben und einige Stunden lang digeriert. Beim Übergange in die Jodosoverbindung nimmt das Jodidchlorid eine dunklere Farbe an. Statt der Lauge kann man bei der Darstellung der Jodosoverbindung ebensowohl Natriumcarbonat, als auch Natriumbikarbonat verwenden. Erwärmt man das Jodidchlorid mit Natronlauge, so macht sich ein starker Jodosogeruch bemerkbar, doch

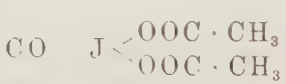
ist die Ausbeute in diesem Falle sehr unbefriedigend. Der Jodosogeruch des α-Jodosoanthrachinons ist so stark, daß er selbst bei der getrockneten Substanz wahrgenommen wird. Man hat also gar nicht nötig, sie — wie sonst — mit Alkohol auf der Handfläche zu verreiben. Durch Schütteln mit Chloroform läßt sich die Jodosoverbindung leicht vom Jodanthrachinon trennen. Sie kristallisiert in feinen Nadeln, die bei 128° schmelzen.

Analyse:

0,1382 g Sbst.: 7,41 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.
$C_{14}H_7O_3J$ (Mol.-Gew. 350,1).

Berechnet:	Gefunden:
O 4,57%	O 4,29%.

α-Jodosoanthrachinon-Acetat,



Das mit Chloroform vollständig ausgewaschene Jodosoanthrachinon wird mit Eisessig kurz aufgekocht und die erhaltene Lösung der langsamen Verdunstung ausgesetzt. Es bilden sich dabei zitronengelbe, reguläre Kristalle, die abgepreßt und getrocknet werden. In Jodkaliumlösung gebracht, gibt das Acetat sofort seinen

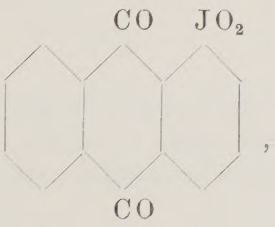
ganzen aktiven Sauerstoff ab, ein Erwärmen ist dabei nicht nötig. Bei längerem Liegen an der Luft geht die hellgelbe Farbe, unter Rückbildung von Jodosoanthrachinon, in eine dunkelbraune über. Zur Analyse wurde das Acetat auf einem Tonteller getrocknet.

Analyse:

0,1427 g Sbst.: 5,8 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.
$C_{18}H_{13}O_7J$ (Mol.-Gew. 453,1).

Berechnet:	Gefunden:
O 3,53%	O 3,25%

α-Jodoanthrachinon,



kann aus dem Jodidchlorid oder aus der Jodosoverbindung erhalten werden. Zu diesem Zwecke wird eines dieser Ausgangsmaterialien mit Natriumhypochloritlösung verrieben und 24 Stunden lang lebhaft gerührt. Die in Reaktion getretene Substanz nimmt dabei eine hellgelbe Farbe an und wird feinkristallinisch. Im Schwefelsäureexsiccator kann das Jodoanthrachinon nicht getrocknet werden, weil es binnen kurzer Zeit den gesamten aktiven Sauerstoff verliert und seine hellgelbe Farbe in eine purpurrote übergeht. Aus Eisessig umkristallisiert, liefert es kleine Nadeln, die bei 145° schwach explodieren.

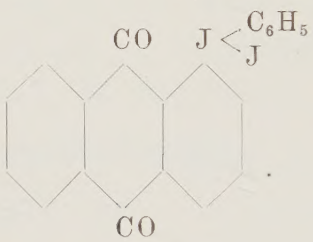
Analyse:

0,2447 g Sbst.: 26,50 ccm $^1/_{10}$N $Na_2S_2O_3$.

$C_{14}H_7O_4J$ (Mol.-Gew. 367,1).

Berechnet:	Gefunden:
O 8,71 %	O 8,66 %

Phenyl-α-anthrachinonjodiniumjodid,



Da Jodoso- und Jodoanthrachinon in Wasser vollkommen unlöslich sind, so mußte von der Darstellung der symmetrischen Jodiniumverbindung abgesehen werden.

Das Phenyl-α-anthrachinonjodiniumjodid wurde erhalten, indem das Jodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl innig verrieben und einige Stunden lang mit Wasser gerührt wurde. Da die Ausbeute hierbei viel zu wünschen übrig ließ — beide der reagierenden Stoffe sind in Wasser unlöslich —, so wurde versucht, das wasserlösliche Jodobenzol mit Jodosoanthrachinon zu kuppeln, was auch mit Erfolg gelang.

Äquivalente Mengen der beiden Stoffe wurden mit feuchtem Silberoxyd und Wasser verrieben, auf 30—40° erwärmt und einige Stunden lang geschüttelt. Hierauf wurde von den festen Massen abfiltriert und das Filtrat mit Jodkalium versetzt. Das Jodid der

unsymmetrischen Base scheidet sich dabei in weißen Flocken aus. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet das Salz sternförmige Kristalle, die bei 166° schmelzen.

Analyse:

0,1214 g Sbst.: (nach Dennstedt) 0,0569 g J.
$C_{20}H_{12}O_2J_2$ (Mol.-Gew. 538,0).

Berechnet:	Gefunden:
J 47,20%	J 46,87%

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Willgerodt, spreche ich auch an dieser Stelle für sein gütiges Wohlwollen und seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus. Ich betrachte es ferner als angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. L. Gattermann für seine wertvollen Ratschläge und freundliche Gesinnung, die er mir während meiner Studienzeit zuteil werden ließ, meinen besten Dank abzustatten.